

⑫ 公開特許公報(A) 平3-236956

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成3年(1991)10月22日
B 32 B 27/00		B 6701-4F	
		J 7148-4F	
G 03 F 7/004	5 1 2	7124-2H	
	5 0 2	9019-2H	
H 05 K 3/06		E 6921-5E	
		A 6736-5E	

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 15 頁)

⑭発明の名称 光硬化性樹脂積層体及びそれを用いるプリント配線板の製造方法

⑰特 願 平2-127454

⑱出 願 平2(1990)5月17日

優先権主張 ⑲平1(1989)5月17日⑳日本(JP)㉑特願 平1-121325

⑲平1(1989)9月18日⑳日本(JP)㉑特願 平1-240262

⑲平1(1989)11月27日⑳日本(JP)㉑特願 平1-304878

⑳発 明 者 松 田 英 樹 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

㉑発 明 者 佐 藤 次 郎 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

㉒発 明 者 森 徹 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

㉓出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉔代 理 人 弁理士 豊田 善雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性樹脂積層体及びそれを用いるプリント配線板の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含し、該光硬化性樹脂層が、

(a)90℃において $10^3 \sim 5 \times 10^4$ ボイズの粘度、

(b)30～150μmの厚さ、および

(c)波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有するところの光硬化性樹脂積層体。

2. 複数の導電性スルーホールを有するプリント配線板製造用光硬化性樹脂積層体であって、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含し、該光硬化性樹脂層は、

(a)90℃において $10^3 \sim 5 \times 10^4$ ボイズの粘度、

(b)30～150μmの厚さ、および

(c)波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有し、

該光硬化性樹脂積層体は、両面及びスルーホー

ル全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して用いられるものであり、その際該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持体の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各スルーホールの開口部をカバーする光硬化した樹脂層を形成し、露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、そしてエッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外

のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングするように適合された光硬化性樹脂積層体。

3. プリント配線板の製造方法であって、

(1)直径0.5mm以下のスルーホールを少くとも

1つ含む複数のスルーホール全内壁及び両面に金属導体層を有する金属被覆絶縁板を提供し、

(2)上記金属被覆絶縁板の両面に、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を

包含する光硬化性樹脂積層体を積層して、該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、

該光硬化性樹脂層は、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^4$ ポイズの粘度、

(b) $30 \sim 150 \mu\text{m}$ の厚さ、および

(c) 波長365nmの紫外線に対して40～85%の紫外線透過率を有しており、

該光硬化性樹脂積層体の金属被覆絶縁板の両面への積層は加圧下で行ない、それにより光硬化性樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分が各スルーホールの開口部の内周縁の内側に部分的に入り込み該内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面上を所定深さまで延びており、

(3) 該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各スルーホールの開口部をカバーする光硬化した樹脂層像を形成し、

(4) 露光された樹脂層を現像液で現像して硬化

- 3 -

0.5mm前後であった。このようなスルーホールを有するプリント配線板を製造する方法として、光硬化性樹脂積層体を用いるテンティング法と呼ばれる方法が知られており、実際に広く行なわれていた(特公昭46-3746)。テンティング法は、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層よりなる光硬化性樹脂積層体を、両面及びスルーホール余内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して、該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各スルーホールの開口部をカバーする光硬化した樹脂層像を形成し、露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、そしてエッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングすることによりスルーホールを有するプリント配線板を

- 5 -

樹脂画像を形成し、および

(5) エッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングする、

ことを包含する方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、光硬化性樹脂積層体に関する。更に詳細には、本発明は、小径スルーホールを有するプリント配線板の製造に適した新規な光硬化性樹脂積層体、及び、それを用いるプリント配線板の製造方法に関する。

[従来の技術]

従来、プリント配線板のスルーホールは、基板の両側の配線パターンの導通をとる機能とともに、基板に実装する素子のピンを挿入し、半田付けにより素子を基板に固定する機能を有していた。したがってスルーホールの直径は数mm(2～6mm)程度であり、また基板表面のスルーホールの周囲に形成される導体層(以下ランドと称する)の幅は通常

- 4 -

製造する方法である。ここでスルーホールの孔を覆うように形成されたエッチングレジストパターンは、スルーホールの周囲に形成されたランドの表面に接合することにより保持され、エッチング液がスルーホール内へ入り込むことを防ぐことができる。

[発明が解決しようとする課題]

近年、プリント配線板の高密度化に適した製造技術として表面実装法が広く行なわれるようになってきた。表面実装法によれば、基板に実装される素子は、基板表面の導体層に半田付けされ固定される。この場合、スルーホールは基板の両側の配線パターンの導通をとる機能だけでよく、素子のピンを挿入する機能が不要になったため、従来よりも小さな直径のスルーホールを用いた高密度プリント配線板の製造が、設計上は可能となった。

上記の直径の小さなスルーホールは小径スルーホール(又はミニバイアスルーホール)と称されている。小径スルーホールは、直径が0.5mm以下であり、ランド幅は100 μm 以下、好ましくは50 μm

- 6 -

■以下である。

小径スルーホールを有するプリント配線板を従来のテンディング法で製造しようとする、小径スルーホール内へのエッチング液のしみ込みによる不良が多発し、実質的に製造不可能である。これは、実際の製造ラインでは、光硬化性樹脂層の露光時に用いるマスクの熱的伸縮や、絶縁基板にスルーホールを形成する際のドリルのぶれによってスルーホールが曲がって形成されるためのスルーホールの両端開口部の相互の位置ずれ等の種々の原因により、マスク上のランドと基板のスルーホールの相対的な位置ずれが起き、そのずれ幅がランド幅より大きくなってしまったために、スルーホールの周囲の一部にランドの無い部分が生じ、その部分ではレジストパターンが欠落してしまうからである。

そこで小径スルーホール内へのエッチング液のしみ込みを防ぐため、あらかじめスルーホール内に穴埋めインクと称される樹脂を充填した後、光硬化性樹脂積層体を基板に積層する穴埋めインク

- 7 -

前記及びその他の本発明の諸目的、諸特徴及び諸利益は、次の詳細な記述及び特許請求の範囲より明らかになろう。

〔問題を解決する手段及び作用〕

本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意研究を行なった結果、整くべきことに、特定の粘度、特定の厚み、及び特定の紫外線透過率を合せ持つ光硬化性樹脂層を有する新規な光硬化性樹脂積層体を用い、該光硬化性樹脂積層体を小径スルーホールを有する金属被覆基板にの両面に加圧下に積層すると、光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層が小径スルーホールの内周縁の内側に入り込み、基板両面から光硬化性樹脂層を露光すると、裏面側からと裏側からとの両側からの活性光線の照射によって、エッチング液のしみ込みを完全に妨げるレジスト層が小径スルーホールの周縁部からスルーホール内壁上に形成され、目的の小径スルーホール型プリント配線板が極めて高い生産性で製造できることを知見し、本発明に至った。

すなわち、本発明の一端様によれば、支持体お

- 8 -

法と呼ばれる方法が広く行なわれている。

しかしながら、穴埋めインク法は、従来のテンディング法に比べ、穴埋めインクを充填する工程と、エッチング後に穴埋めインクを除去する工程が加わるため、生産性が大幅に低下するという問題を有していた。

従って、小径スルーホールを有するプリント配線板を、エッチング工程中に小径スルーホール内へのエッチング液のしみ込みがなく、極めて高いスルーホール導通信頼性をもって、確實にかつ高い生産性で製造するのに適した新規な光硬化性樹脂積層体およびそれを用いる該プリント配線板の製造方法の開発が当業界の強い要望であった。

したがって、本発明の一つの目的は、小径スルーホールを有するプリント配線板の製造に適した新規な光硬化性樹脂積層体を提供することである。

本発明の他の一つの目的は、上記の新規な光硬化性樹脂積層体を用いる小径スルーホールを有するプリント配線板の製造方法を提供することである。

- 8 -

および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含し、該光硬化性樹脂層が、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^4$ ポイズの粘度、

(b) 30～150 μ mの厚さ、および

(c) 波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有するところの光硬化性樹脂積層体が提供される。

さらに、本発明の他の態様によれば、複数の導電性スルーホールを有するプリント配線板製造用光硬化性樹脂積層体であって、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含し、該光硬化性樹脂層は、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^4$ ポイズの粘度、

(b) 30～150 μ mの厚さ、および

(c) 波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有し、

該光硬化性樹脂積層体は、両面及びスルーホール全内壁に金属導電層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して用いられるものであり、その際該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を

- 10 -

含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各スルーホール開口部をカバーする光硬化した樹脂積層を形成し、露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、そしてエッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングするように適合された光硬化性樹脂積層体が提供される。

本発明の光硬化性樹脂積層体を小径スルーホールを有する金属被覆基板の両面に加圧下に積層し、基板の表面側および裏側からの両側から露光後、エッチングにより得られるレジスト層は、断面写真や走査型電子顕微鏡写真等により調べた結果、次のことが見出された。すなわち、小径スルーホールの開口部を覆って形成された光硬化性樹脂層の光硬化した樹脂膜は、各スルーホールの開口部のところで該開口部の内周縁の内側に部分的に入

- 11 -

ることが必要であり、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ ボイズである。粘度が高くなるに従い、光硬化性樹脂層の小径スルーホール内周縁から内壁上への入り込み性が低下し、ラミネート条件を最適にしても、従来のテンティング法に対する優位性が小さくなり、上記の上限を越えると、実質的に有意な効果が認められなくなる。一方、粘度が低くなるに従い、光硬化性樹脂層は小径スルーホールの中（内周縁から内壁上）へ入り込みやすくなる。しかしこの場合光硬化性樹脂積層体として、室温での保存時に光硬化性樹脂層の所定の均一な厚みを充分安定して保持することが困難になる。そして上記の下限を下回ると、ロール状に巻かれた光硬化性樹脂積層体のロールの端面に、流れ出した樹脂のかたまりが生じ、実質的にラミネーターにより基板に安定して積層することが不可能となる。また、粘度が低すぎると、スルーホールの孔を覆う光硬化性樹脂層の厚みが不均一になり、一部に厚みの薄い部分が生じ、充分な膜強度を有しないため、被覆不全(coverage failure)等により、エッ

- 13 -

リ込み該内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面に密着して所定深さまで延びており、パターンマスクのずれにより、実質的にランドが形成されなかった部分においても、スルーホールの開口部内周縁部からスルーホール内壁に密着して硬化した樹脂層がエッチング液のスルーホール内へのしみ込みを防止、スルーホール内壁導体層のエッチング液による欠陥が生じなくなっている。このようなスルーホール用レジストの形成は、従来のテンティング法における、基板表面のランドと光硬化性樹脂層との密着に基づくスルーホール用レジストの形成とは全く異なるものであり、このことにより、導電性小径スルーホールの著しく確実な形成が可能になったのである。なお、本発明の光硬化性樹脂積層体を、従来のテンティング法によるスルーホール配線板の製造に用いると、従来の光硬化性樹脂積層体と同等又はそれ以上の収率で製造することが可能である。

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、90℃における粘度が $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ ボイズであ

- 12 -

チング液のしみ込みを生じるようになる。

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の厚みは $30 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが必要であり、好ましくは $45 \sim 100 \mu\text{m}$ である。厚みが $30 \mu\text{m}$ と薄すぎると、スルーホール開口部の光硬化性樹脂層の被覆膜が現像時に膨潤したり破れを起こしやすくなり、またスルーホール内に周縁からスルーホール内壁上に入り込む光硬化性樹脂層の深さが充分でなく信頼性が低下する。一方、厚みが $150 \mu\text{m}$ と厚すぎると、波長 365nm 紫外線の紫外線透過率(以下、後々“ 365nm 紫外線透過率”と略記する)を40%以上に保ちかつ実用的な感度を出すことが難しく、解像性も悪くなるため好ましくない。

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の 365nm 紫外線透過率は40~95%であることが必要であり、好ましくは45~90%である。 365nm 紫外線透過率が40%以下と低いと、スルーホール内周縁からスルーホール内壁に入り込んだ部分の光硬化性樹脂層の硬化が充分行なわれず、ランドが無い部分において被覆不全が生じやすくなる。これは

- 14 -

おそらく、スルーホール反対側から透過してくる紫外線の強度が充分でないため、特にスルーホール内に入り込んだ部分の光硬化性樹脂層の硬化が不十分なためと考えられる。一方、365nm紫外線透過率が95%以上と高すぎると実用的な光硬化速度(即ち、紫外線感度)を得ることが不可能となり好ましくない。

本発明に用いる光硬化性樹脂組成物は、ビニル重合体もしくはビニル共重合体からなるバインダー(結合剤)、光重合性モノマー、光重合開始剤を必須成分とするが、必要により染料、顔料、可塑剤、ラジカル重合禁止剤等を含めることもできる。

ビニル重合体もしくはビニル共重合体からなるバインダーに用いるビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル等の(メタ)アクリル酸アルキル類、(メタ)アクリル酸ベンジル、スチレン、 α -メチルスチレン及びアクリロニトリル等がある。また弱アルカリ性水溶液で現

- 15 -

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂積層は、紫外線露光後、現像液で現像するが、現像液は、炭酸ナトリウムなどのアルカリの水溶液または1,1,1-トリクロロエタンなどの有機溶媒を用いて行なうことができる。しかし、本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、水には不溶性または非分散性であり、アルカリ水溶液には可溶または分散可能であって、アルカリ水溶液で現像できる光硬化性樹脂層であることが、環境汚染防止の点から好ましい。そのためには上記の酸性基を有するビニル化合物と酸性基を有しないビニル化合物とのビニル共重合体をバインダーとして用いることが好ましい。

光重合性モノマーについては、末端エチレン性不飽和基を1つ以上有する不飽和化合物が用いられる。その例として、1価又は2価以上の多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られるものがあり、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレンオキサ

- 17 -

像する場合には、上記ビニル化合物に加えてカルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基などの酸性基を持つビニル化合物を酸当量が100~600になる様に共重合させることが望ましい。酸性基としてはカルボキシル基が好ましく、カルボキシル基を有するビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸(半エステルを含む)、フマル酸、マレイン酸(半エステルを含む)、ケイ皮酸、イタコン酸等が挙げられる。

ビニル共重合体もしくはビニル共重合体からなるバインダーの重量平均分子量は、2万~30万が好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリスチレンの検出線を用いて測定した値である。また、光硬化性樹脂層に含有されるバインダーの量は5~90重量%の範囲であり、好ましくは30~70重量%である。90℃の粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^4$ ポイズの範囲である光硬化性樹脂層はバインダーの分子量と、及び共重合組成を選択することにより得ることができる。

- 16 -

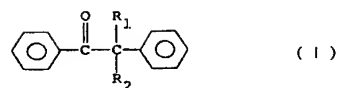
リコールジ(メタ)アクリレート(プロピレンオキサイドの繰返しが2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールフェニルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクロキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクロキシペンタエトキシフェニル)プロパンを挙げることができる。また、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどの多価イソシアネート化合物と、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアクリレート化合物とのウレタン化反応物などの例を挙げることができる。

- 18 -

そのほか、光重合性モノマーの他の例としては、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られるもの、例えばビスフェノールA ジグリシジルエーテル ジ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル (メタ)アクリレートが挙げられる。さらに、多価カルボン酸、例えば、無水コハク酸と、水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物、例えば β -ヒドロキシエチル (メタ)アクリレートとのエステル化物を挙げることができる。

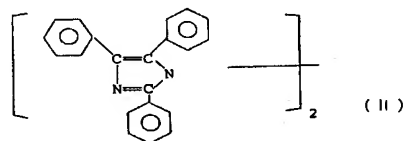
光硬化性樹脂中に含有される光重合性モノマーの量は5~80重量%であることが好ましく、より好ましくは20~55重量%である。先に挙げたバインダーと光重合性モノマーの種類とその相対比を適宜選択して、90℃の粘度を10⁴ポイズ以上5×10⁴ポイズ以下に調整される。

光硬化性樹脂層に含まれる開始剤としては、特に制限は無いが、好ましい例としては下記一般式(Ⅰ)及び(Ⅱ)で示される化合物を挙げることができる。



(R₁、R₂はおおの独立的に水素、水酸基、アルキル基、アルコキシ基又はフェノキシ基を示すが、R₁、R₂が同時に水酸基であることはない)

具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、ベンジルジフェニルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルなどを挙げることができる。



- 19 -

(但しフェニル基が置換されていても良い)
具体例としては2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾリル二量体、2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体等がある。なお、上記二量体は1,2'-結合の二量体である。

(Ⅰ)と(Ⅱ)はそれぞれ単独で用いても良いが併用することがより好ましい。

また、これらの開始剤に加えて、光重合開始能の高いベンゾフェノン、ミヒラーズケトン類、ジエチルチオキサントンのチオキサントンの類等の開始剤を用いることもできるが、これらの開始剤は紫外線の吸収が大きいので、365nm紫外線透過率を40-95%に保つように少量添加する必要がある。光硬化性樹脂層に含有される開始剤の量は、一般的に0.1-10重量%が好ましいが、ミヒラーズケトンやチオキサントンのような紫外線の吸収の強い開始剤の添加量は0.01-1重量%が好ましい。

- 21 -

- 20 -

光硬化性樹脂層の熱安定性、保存安定性を向上させるためラジカル重合禁止剤を含有させるのが好ましい。例えば、*p*-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、*tert*-ブチルカテコール、塩化第Ⅰ銅、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(2-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)等がある。光硬化性樹脂組成物中にラジカル重合禁止剤を添加する場合の添加量は0.001-0.05重量%が好ましい。

本発明に用いる光硬化性樹脂層には、染料、顔料等の着色物質を含有させても良い。例えばフクシン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジェンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等がある。

また、光硬化部分を未硬化部分と区別するために、光照射により発色する発光系染料などの発色

- 22 -

剤を含有させても良い。発色系染料としてはロイコ染料とハロゲン化合物の組合せが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリブロモメチルフェニルスルホン、4 臭化炭素、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(4-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロエタン等がある。

(以下余白)

- 23 -

本発明の光硬化性樹脂積層体の支持体の一方の面に積層した感光性樹脂層の該支持体の反対側の他表面には、必要に応じて保護フィルムを積層することができる。この保護フィルムは光硬化性樹脂層体を金属被覆絶縁板に積層する際には剥離しなければならないので、光硬化性樹脂層との密着力について、支持体よりも保護層の方が充分小さく容易に剥離できることである。例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムがある。又、特開昭59-202457号公報に示された剥離性の硬れたフィルムを有利に用いることができる。

本発明の光硬化性樹脂層体を、従来のテンディング法で使用されている装置を用い、小径スルーホールを有し且つ両面及び小径スルーホール全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して、該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで露光、現像、エッチングの工程にかけることによって、小径スルーホール内周縁お

- 25 -

また、前記光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有していても良い。

上記の発色剤、発色剤、可塑剤は、当業界でよく知られているように、本発明に用いられる光硬化性樹脂層の目的の特性を損わない程度の少量を加える。

光硬化性の支持体としては活性光である紫外線を透過する透明なものが望ましい。紫外線を透過しない支持体も用いることができるが、その際には露光前に支持体を除去する必要がある。

活性光を透過する支持体としてはポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニルデンフィルム、塩化ビニルデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチルフィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルムなどが挙げられる。

- 24 -

および内壁上の導体層の損傷のないプリント配線板を効率よく製造することができる。

従って、本発明の更に他の態様によれば、

プリント配線板の製造方法であって、

(1) 直径0.5mm以下のスルーホールを少くとも1つ含む複数のスルーホール全内壁及び両面に金属導体層を有する金属被覆絶縁板を提供し;

(2) 上記金属被覆絶縁板の両面に、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含する光硬化性樹脂積層体を積層して、該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、

該光硬化性樹脂層は、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b) 30~150 μ mの厚さ、および

(c) 波長365nmの紫外線に対して40~95%の紫外線透過率を有しており、

該光硬化性樹脂積層体の金属被覆絶縁板の両面への積層は加圧下で行ない、それにより光硬化性

- 26 -

樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分が各スルーホールの開孔部の内周縁の内側に部分的に入り込み該内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面上を所定深さまで延びており;

(3)該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各スルーホールの開孔部をカバーする光硬化した樹脂層を形成し;

(4)露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂層を形成し;そして

(5)エッチングレジストとしての上記硬化樹脂層以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングする、

ことを包含する方法が提供される。

本発明の方法において、工程(1)の金属被覆絶縁板の準備と、工程(3)の露光、工程(4)の現像及び工程(5)のエッチングの諸操作は、当業界によく知られた公知の方法で達成することができ、例えば、米国特許第4,360,582号明細書を参照することができる。

- 27 -

スルーホール内の上記樹脂層深さが n で表わして大きいほど、大きなずれ幅に対しても欠陥が生じにくくて好ましいが、2以上ではそれ以上の効果の増加は認められず、又エッチング後の硬化樹脂層の剝離時間が長くなって生産性が低下する。該深さが n で表わして0.3より小さすぎると従来のテンテイング法との有意な差が無くなる。

第1図は、スルーホールの内周縁部から内壁上に光硬化樹脂層が入った状態を示す概略拡大断面図である。第1図において、(1)は絶縁板を示し、(2)は絶縁板の両面に形成された厚さ t の導体層を示し、(3)はスルーホールを示し、

(4)は絶縁板の両面に積層された光硬化性樹脂層を示す。 d は、スルーホール内周縁から、内壁上に延びる光硬化性樹脂層の深さを示す。即ち、指数 n は次式で表わされる。

$$n = \frac{d (\mu m)}{t (\mu m)}$$

スルーホール内の樹脂層の深さが指数 n で表わして1.1より小さくない場合には、工程(5)におけ

- 28 -

工程(2)において上記の本発明の光硬化性樹脂層を、金属被覆絶縁板の両面へ加圧下に積層し、それにより光硬化性樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分が各スルーホールの開孔部の内周縁の内側に部分的に入り込み、該内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面上を所定深さまで延びる。その後、両面から(同時でも別々に行なってもよい)所定のパターンマスクを通して紫外線露光すると、光硬化性樹脂層のスルーホール内周縁から内壁上に延びる部分にスルーホールの両方の側から紫外線が照射されて、スルーホール内周縁及び内壁上に光硬化樹脂層が密着し、スルーホール開孔部の被覆不全が効果的に防止される。

その際、該スルーホール内の内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面上に延びる樹脂層の所定深さが、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対する比として定義される指数 n で表わして0.3より小さくないのが好ましく、0.5より小さくないのが更に好ましく、1.1より小さくないのが最も好ましい。

- 29 -

るエッチング時間を、上記硬化樹脂層以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層を除くための最小必要時間よりも長く、該最小必要時間の n 倍(n は上に定義した通り)よりも短い時間とすると極めて信頼性良くスルーホールが形成される。スルーホールの内径が0.5mm以下である時に、特に効果が大きい。

光硬化樹脂層(4)を第1図のごとくスルーホールの内周縁から内壁上に入り込ませるためには、ラミネートする時に、ホットロールラミネーターを使用し、光硬化性樹脂層の粘度、基板の厚み等の条件に合わせてラミネーターのロール温度、圧力、ラミネート速度等を適切に設定する必要がある。一般的に、より深く光硬化性樹脂層を入り込ませるためには、ロール温度及び圧力を上げ、ラミネート速度を遅くすると効果がある。

前述の通り、一般的に光硬化性樹脂層のスルーホールの内壁部への入り込み深さが深いほど、より大きなずれ幅に耐えることができ、浅すぎると許容できるずれ幅が小さくなり、従来のテンティ

- 30 -

ング法との差が無くなる。しかし、深くなりすぎるとレジストの剥離時間が長くなり、生産性が低下する。

従って、生剥ラインで生じる、マスクのランドと基板のスルーホールとのずれ幅に合わせ、適切な光硬化性樹脂の入り込み深さになるよう、ラミネート条件を設定する必要がある。

使用されるホットロールラミネーターは、一般的に、上下1対の加熱ロールが、上段加熱ロールの両端に1個ずつ設けたエアシリンダーにより加圧されるようになっており、加熱ロールを所定の速度で回転させることにより、基板の両面に光硬化性樹脂積層対体を積層することができる。ラミネートの圧力はエアシリンダーのエア圧力により調整される。

例えば、ホットラミネーターを用い、投入する金属被覆絶縁基板巾1cm当たり3kg以上の力で圧着し、かつロールの温度が70℃以上200℃以下とすることにより目的のラミネートを達成することができる。また、圧着は、二回以上行なうことが

- 31 -

ことが困難になるし、蒸気の発生などがあるため好ましくない。好ましくは70℃以上200℃以下である。

ラミネーターとしては通常用いられるものより高圧、高温になるため、ロール径、長さ、材質などを適宜選択する必要がある。

露光は、配線として残したい部分及び導電性スルーホールの開口部の被覆として残したい部分が透明な高透過性マスクを通し、超高圧水銀燈などの紫外線を用いて行なわれる。

現像は、アルカリ現像型ドライフィルムでは通常1%程度の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーし、有機溶剤現像型では1,1,1-トリクロロエタンを用いて行うことができる。現像後すぐにエッチングしてもよいが、さらにそのあと紫外線を照射してもよい。

エッチングは酸性エッチング、アルカリエッチングなど、使用するドライフィルムに適した方法で行なうことができる。

エッチング後の光硬化樹脂露像レジストの剥離

- 33 -

好ましく、二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用しても良いし何回か繰り返してロールに通し圧着しても良い。特に二段式ラミネーターの使用が好ましい。二段式ラミネーターは公知であり(、特公開03-7477)広く工業的に使用されている。圧着による力(P)は次の式により計算できる。

$$P = \frac{\pi r^2 \times P}{2 B}$$

r : エアシリンダーの内径 (cm)

P : エアシリンダーにかけたエア圧力 (kg/cm² - ゲージ)

B : 投入基板巾 (cm)

D : 圧着による力 (kg/cm)

ラミネートの速度は小さい方が入り込みは容易であるが、あまり小さいと、生産性に問題があるため、他の条件を考慮しつつ決める必要がある。好ましくは0.5m~2m/分である。

ラミネート温度は高い方が入り込みは容易であるが、あまり高いとドライフィルムの性能を保つ

- 32 -

は、光硬化性樹脂層がアルカリ現像型の場合は、現像液よりも濃度の高いアルカリ水溶液、例えば、通常3%前後の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液をスプレーして行う。有機溶剤現像型の場合は、現像液よりも溶解力の大きい有機溶剤、一般的に、ジクロロメタンを用いて行なうことができる。

- 34 -

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲は、実施例に限定されるものではない。

以下の実施例中の「部」は全て「重量部」である。

実施例中の諸特性は、次の方法により測定した。

①粘度の測定方法

フローテスター（島津製作所製 CFT-500）を用い、等速昇温試験により下記式により粘度を得た。

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8 L Q} \text{ (Poise)}$$

ここで P: 試験圧力 (dyne/cm²)

R: ダイ半径 (mm)

L: ダイ長 (mm)

Q: 流れ値 (mm³/sec)

②365nm紫外線透過率の測定

UV分光計（島津製作所製 UV-240）で、測定側にポリエチレンテレフタレート、感光層の積層体を置き、リファレンス側にポリエチレンテレフ

- 35 -

タレートフィルムを置き、T%モードにより700μm～300μmまでを連続測定し、365nmの値をチャートより読み取った。

③コールドフロー特性の評価の方法

光硬化性樹脂積層体を2.5cm角に切り、保護フィルム（ポリエチレンフィルム）を剥がし、ポリエチレンテレフタレートフィルム10cm角の中央にはさみ、40℃に加熱した油圧プレスにより100kgの力を5分間加え、レジストの4方向での伸び出し幅を測定し、その平均値を求めた。

0.5mm未満……………○

0.5mm以上0.8mm未満……………△

0.8mm以上……………×

経験的に、この評価により、ロール状にして20℃の雰囲気中で保存した場合に、ロールの端面に流れ出た樹脂のかたまりが生じ、実質的にラミネーターにより基板に安定して積層することができなくなるまでの期間は

○: 4ヶ月以上

△: 1週間以上4ヶ月未満

- 36 -

×: 1週間未満

であることが解っている。

④感光層のスルーホールの開口部内周縁から内壁上への入り込み深さ（以下、屢々“入り込み深さ”と略記する）:

現像後の基板をエポキシ樹脂により包埋硬化し、ダイヤモンドカッターにより切断し、スルーホール部が現われるまで研磨し、光学顕微鏡により第1図のdの長さを測定した。

⑤スルーホールの開口部被覆保持率

エッチング後、光学顕微鏡により開口部被覆を観察し、剥れの有無を確認した。

$$\text{開口部被覆保持率} = \frac{\text{被覆不全のないホール数}}{\text{観察ホール数}} \times 100$$

実施例 1

次の組成を有する溶液を調製した。

メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸n-ブチル（重量比が65/27/8）の組成を有し、重量平均分子量が8,0万の共重合体の35%メチルエチルケトン溶液（B-1） 140部

- 37 -

ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレート（日本油脂株式会社PP-1000）とのウレタン化反応物（M-1）

30部

ノナプロピレングリコールジアクリレート（M-2）

10部

ベンジルジメチルケタール（I-1） 5部

2-(n-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体（I-2） 0.5部

マラカイトグリーン（D-1） 0.1部

ロイコクリスタルバイオレット（D-2）

0.4部

トリプロモメチルフェニルスルホン（D-3）

0.4部

メチルエチルケトン（MEK） 8部

上記組成より成る溶液を厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、90℃の乾燥機中で5分間乾燥して、光硬化性樹脂層を形成した。光硬化性樹脂層（以下、屢々“感光性層”と略記する）の厚さ

- 38 -

は50 μm であった。この感光性層の90℃における粘度は 1.5×10^4 ポイズであり、365nmの紫外線透過率は68%であった。

感光性層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に35 μm のポリエチレンフィルムを張り合わせて光硬化性樹脂積層体を得た。

この光硬化性樹脂積層体のポリエチレンを剥がしながら、感光性層を銅張り積層板にホットロールラミネーター(旭化成工業株式会社製「AL-70型」)により120℃でラミネートした。内径が4cmのエアシリンダーを用い加圧し、エアシリンダーにかけたエア圧力は5kg/cm²ゲージとし、ラミネート速度は1.0m/minとした。また、用いた銅張り積層板は厚さ1.6mm又は0.8mmでありガラス繊維エポキシ基材の両面に50 μm 銅箔を張り合せ、巾30cm長さ20cmの基板中に直径0.4mmのスルーホールの孔を1000個作り、スルーホールメッキにより、さらに20 μm の銅を析出させて両面の導通を図ったものとした。

- 39 -

時間は120秒とした。50℃の3%水酸化ナトリウム水溶液120秒スプレーしてレジストとして用いた硬化樹脂膜を剝離した後デスターによりスルーホール内部の導通を見たところ、1.6mm厚の基板で100 μm ずれた部分の断線は10ヶ所(1.0%)であり、20 μm ずれた部分の断線は0ヶ所(0.0%)であった。又、スルーホール開口部被覆(以下、要々、“開口部被覆”と略記する)の保持率(板厚1.6mmマスクずれ20 μm)は100%であり開口部被覆不全は無かった。

実施例2～5及び比較例1～8

実施例1と同様に、第1表に示す組成により実施した結果を同じく第1表に示す。

尚、第1表に示す組成の略号は、実施例1と以下に示すものである。

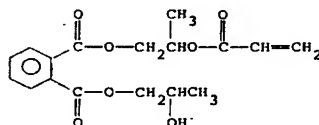
M-3: 無水フタル酸と2-ヒドロキシプロピルアクリレートとの半エステル化物とプロピレンオキシドとの反応物

(以下余白)

- 41 -

感光性層に、直径0.45mmの円状の透過部をスルーホールの位置に合わせて1000個作ったネガフィルムを通じて、超高压水銀ランプ(オーク製作所201KB)により100MJ/cm²で露光した。この時一方の面は、マスクをずれ巾が100 μm 又は20 μm となるようにずらして露光し、もう一方の面はずれないようにして露光した。マスクをずらした場合は、上記したネガフィルムの円状透過部とスルーホール開口部(断面円形)との各円周間のずれ巾を、マスクの非透過部と該スルーホール開口部が重なる側において、円状透過部及びスルーホール開口部の各々の中心を通る直線上において測定し、マスクずれとした。次いでポリエチレンテレフタレートフィルムを剝離した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を約70秒スプレーし未露光部分を溶解除去したところ、良好な硬化樹脂画像を得た。感度はコダック21段ステップタブレットを用いて7段階まで硬化樹脂膜が残っていた。この基板を塩化第二銅エッチング液によりエッチングした。この時の最小必要エッチング時間は100秒で、エッチング

- 40 -



日本触媒化学(06-A200)。

B-2: メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸n-ブチル/スチレン(重量比が40/25/10/25)の組成を有し重量平均分子量が7.0万であるポリマーの35%メチルエチルケトン溶液。

B-3: B-1と共重合組成が同じで、重量平均分子量が12.5万であるポリマーの30%メチルエチルケトン溶液。

B-4: B-1と共重合組成が同じで、重量平均分子量が2.5万であるポリマーの40%メチルエチルケトン溶液。

I-3: ベンゾフェノン。

I-4: ミヒラーズケトン。

- 42 -

第1表 (続く)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組成 ()内は 重量部	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-2(155) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(3) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-2(155) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(148) M-1(24) M-2(10) I-3(8) I-1(4) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)
粘度(ポイズ) 90℃	1.5×10^4	7.0×10^4	1.0×10^4	8.5×10^4	1.5×10^4
膜厚(μm)	50	50	80	80	50
UV透過率 (365nm)	68	60	48	45	70
感度(100 ml/cm ²) コダック21段 ステップ タブレット)	7	7	7	8	7
入り込み深さ (d)(μm)	35	40	45	45	40
スル板厚マスク ーホ1.6 ールmm 断線 率(%) 0.8	1.0 100 20 0	0.4 100 20 0	1.0 100 20 0	1.2 100 20 0.2	0.7 100 20 0
開口部被覆保持 率(%) (板厚 1.6mmマスク ずれ20 μm)	100	100	100	100	100
コールドフロー 特性	○	△	○	△	○

- 43 -

第1表 (続き)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成 ()内は 重量部	B-3(167) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-3(180) M-1(25) M-2(5) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-3(4) I-4(0.1) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(0.5) I-2(3.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(7) I-2(3.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)
粘度(ポイズ) 90℃	6×10^4	5×10^4	1.5×10^4	1.7×10^4	1.3×10^4
膜厚(μm)	50	50	50	40	50
UV透過率 (365nm)	70	70	6	96	35
感度(100 ml/cm ²) コダック21段 ステップ タブレット)	7	7	7	0	10
入り込み深さ (d)(μm)	10	5	37	30	35
スル板厚マスク ーホ1.6 ールmm 断線 率(%) 0.8	8 100 20 3	15 100 20 5	26 100 20 4	100 100 20 90	13 100 20 2
開口部被覆保持 率(%) (板厚 1.6mmマスク ずれ20 μm)	10	0	0	0	50
コールドフロー 特性	○	○	○	○	○

- 44 -

第1表 (続き)

	比較例 6	比較例 7	比較例 8
組成 ()内は 重量部	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(2) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-4(143) M-1(25) M-2(8) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)
粘度(ポイズ) 90℃	1.5×10^4	1.7×10^4	5×10^4
膜厚(μm)	25	170	50
UV透過率 (365nm)	80	50	70
感度(100 ml/cm ²) コダック21段 ステップ タブレット)	7	2	5
入り込み深さ (d)(μm)	15	45	10
スル板厚マスク ーホ1.6 ールmm 断線 率(%) 0.8	52 100 20 5	9 100 20 0.4	5 100 20 1
開口部被覆保持 率(%) (板厚 1.6mmマスク ずれ20 μm)	40	50	70
コールドフロー 特性	○	○	×

- 45 -

比較例 9

次の組成を有する溶液を調製した。

スチレン/マレイン酸モノブチルエステル
共重合体(重量平均分子量20,000, 酸価180)

35.5部

スチレン/アクリル酸(重量比75/25)
共重合体(重量平均分子量7000)

25.5部

トリメチロールプロパントリアクリレート

28.0部

テトラエチレングリコールジアクリレート

3.0部

ベンゾインメチルエーテル

7.5部

1-2

2.0部

ベンゾトリアゾール

0.4部

1)-2

0.4部

1)-1

0.1部

M E K

100部

上記組成より成る溶液を用い、実施例1と同様
の方法により感光性層を得た。この感光性層の厚
さは50 μm であり、90℃における粘度は 1×10^4 ポ

- 46 -

イズであり、365nmの紫外線透過率は60%であった。
 実施例1と同様にして光硬化性積層体を作成し、
 実施例1と同様の方法により評価したところ(基
 板厚さは、1.6mm)、感度はコダック21段ステップ
 タブレットを用いて7段であり、スルーホール内
 部の断線率は(マスクずれ100 μ m)8%であった。

実施例6

次の組成を有する溶液を調製した。

メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル(重量
 比で98/2)の組成を有し重量平均分子量が20万の
 共重合体 50部

ヘキサメチレンジイソシアネートとアクリル酸
 -2-ヒドロキシプロピルとのウレタン化反応物

13部

トリメチロールプロパントリアクリレート

13部

テトラエチレングリコールジアクリレート

13部

I-1

5部

I-2

0.5部

- 47 -

M-3

20部

ベンゾインメチルエーテル

5部

D-2

0.2部

D-3

0.5部

トリエチレングリコールジアセテート

8部

p-メトキシフェノール

0.5部

M.F.K

100部

上記組成より成る溶液を用い、実施例1と同様
 の方法により感光性層を得た。感光性層の厚さは
 50 μ mであり、90℃における粘度は 1×10^4 ポイズ
 であり、365nmの紫外線透過率は60%であった。実
 施例1と同様にして光硬化性積層体を作成し、実
 施例6と同様の方法により評価したところ、感度
 はコダック21段ステップタブレットを用いて6段
 であり、スルーホール内部の断線率は(マスクず
 れ100 μ m)37%であった。

実施例7～9、比較例11～13

次のA及びBの溶液を調合した。

A:実施例1と同じ組成

- 48 -

D-1

0.1部

D-2

0.4部

D-3

0.5部

p-トルエンスルホンアミド

6部

メチルエチルケトン

140部

上記組成より成る溶液を用い、実施例1と同様
 に感光性層を得た。感光性層の厚さは50 μ mであ
 り、90℃における粘度は 1.3×10^4 ポイズであり、
 365nmの紫外線透過率は67%であった。

実施例1と同様にして光硬化性積層体を作成し、
 未露光部の溶解に1,1,1-トリクロロエタンを用い
 て100秒スプレーした他は実施例1と同様の方法
 により評価したところ(基板厚さは、1.6mm)、感
 度はコダック21段ステップタブレットを用いて7
 段であり、スルーホール内部の断線率は(マスク
 ずれ100 μ m)0.8%であった。

比較例10

次の組成を有する溶液を調製した。

ポリメタクリル酸メチル(重量平均分子量10万)

65部

- 48 -

B:比較例2のD-1の代りにダイヤモンドグリー
 ンの0.06部を用いた組成

A及びBの各組成物を用いて、実施例1と同様
 の方法により光硬化性樹脂積層体を得た。感光層
 の膜厚は50 μ mである。

性能評価の試験については、実施例1と同一の
 方法により行なったが、二段式ラミネーターとし
 てはAL-700(旭化成工業製)を用いた。ラミネート
 速度は0.5m/minとした。圧力を種々変化させるこ
 とにより基板市1cm当たりの圧着力を変化させた。
 試験の結果を第2表に示す。

(以下余白)

第 2 表

	組成	ラミネート方式 温度(前段/後段)	基板巾1cm当り の圧着力(kg)	入り込み 深さ(d)(μm)	開口部被覆 保持率(%) ¹⁾	n	エッチング時間
							最小エッチング時間 ²⁾
実施例 7	A	一段式 120	6.0	60	56	1.2	1.1
実施例 8	A	二段式 120/140	4.5	80	95	1.6	1.2
実施例 9	A	二段式 120/140	5.5	92	100	1.8	1.2
比較例 1 1	B	二段式 120/140	5.5	86	0	1.7	1.2
比較例 1 2	A	一段式 120	2.0	10	0	0.2	1.2
比較例 1 3	A	二段式 120/140	2.0	22	5	0.4	1.2

1) マスクずれ 100 μm

2) 最小必要エッチング時間 100秒

- 51 -

〔発明の効果〕

本発明の新規な光硬化性樹脂積層体は、それを加圧下に小径スルーホールを有する金属被覆絶縁板の両面に積層し、紫外線露光及び現像液による現像を行なうと、小径スルーホールの両開口部の内周縁部より内壁上に密着した硬化樹脂層がスルーホール内部に形成されて被覆不全の無いスルーホールの開口部被覆が得られ、その後のエッチング工程においてエッチング液がスルーホール内にしみ込む危険がなくなり、信頼性の極めて高いスルーホールによる両面間の導通が得られ、近年益々その需要が増加しつつある小径スルーホールを有するプリント配線板の製造に有利に利用できる。

〔図面の簡単な説明〕

第 1 図は、スルーホールの内周縁部から内壁上に樹脂層が形成された状態を示す概略拡大断面図である。

(1) 絶縁板

(2) 絶縁板の両面に形成された導体層

(3) スルーホール

(4) 絶縁板の両面に積層された光硬化性樹脂層

出願人 旭化成工業株式会社

代理人 髙 田 啓 雄

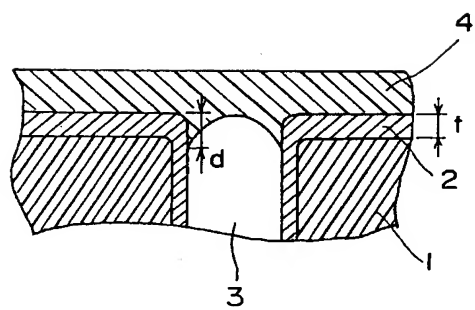
" 渡 辺 敬 介

- 52 -

—414—

- 53 -

第 1 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成6年(1994)7月19日

【公開番号】特開平3-236956

【公開日】平成3年(1991)10月22日

【年通号数】公開特許公報3-2370

【出願番号】特願平2-127454

【国際特許分類第5版】

B32B	27/00		B 7258-4F
	15/08		J 7148-4F
G03F	7/004	512	7124-2H
	7/027	502	9019-2H
H05K	3/06		E 6921-4E
	3/42		A 7511-4E

手 続 補 正 書

平成5年12月9日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

5. 補正により増加する請求項の数 4

6. 補正の対象

明細書全文

7. 補正の内容

別紙の通り

1. 事件の表示

特願平2-127454号

2. 発明の名称

光硬化性樹脂積層体及びそれを用いるプリント
配線板の製造方法

2

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表者 弓 倉 礼 一

4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル204号室 電話3501-2138

豊田・渡辺内外特許事務所

(5941) 弁理士 豊 田 善 雄

同 所

(9682) 弁理士 渡 辺 敬 介



2005.12.10

3
(訂正) 明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性樹脂積層体及びそれを用いるプリント配線板の製造方法

2. 特許請求の範囲

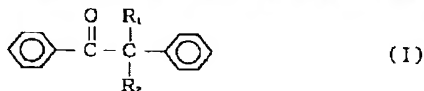
1. 支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を有し、該光硬化性樹脂層が、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b) 30～150 μm の厚さ、および

(c) 波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有するところの光硬化性樹脂積層体。

2. 光硬化性樹脂層が一般式(I)で示される化合物または(II)で示される化合物のうちの少なくとも一方の化合物を、0.1～10重量%含むことを特徴とする請求項1記載の光硬化性樹脂積層体。



硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各貫通孔の開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し、露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、そしてエッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングするように適合されたことを特徴とする請求項3記載の光硬化性樹脂積層体。

5. 貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面上に延びる光硬化性樹脂層の所定深さが、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対する比として定義される指数 n で表わして0.3以上になるように貫通孔内部に埋め込ませることを特徴とする請求項4記載の光硬化性樹脂積層体。

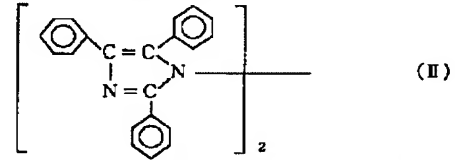
6. 小径スルーホールを持つプリント配線板の製造方法であって、

(1) 貫通孔全内壁及び両面に金属導体層を有する

(2)

4

(R_1 、 R_2 はおのこの独立的に水素、水酸基、アルキル基、アルコキシ基又はフェノキシ基を示すが、 R_1 、 R_2 が同時に水酸基であることはない)



(但しフェニル基が置換されていても良い)

3. 支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を有し、該光硬化性樹脂層が、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b) 30～150 μm の厚さ、および

(c) 波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有する、小径スルーホールを持つプリント配線板製造用の光硬化性樹脂積層体。

4. 両面及び貫通孔全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層し、貫通孔内部に埋め込ませて用いられるものであり、その際該金属被覆絶縁板の各貫通孔の両端開口部を含む両面を光

金属被覆絶縁板を提供し；

(2) 上記金属被覆絶縁板の両面に、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を有する光硬化性樹脂積層体を積層して、該金属被覆絶縁板の各貫通孔の両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、

該光硬化性樹脂層は、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b) 30～150 μm の厚さ、および

(c) 波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有しており、

該光硬化性樹脂積層体の金属被覆絶縁板の両面への積層は加圧下で行ない、それにより光硬化性樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分が各貫通孔の開口部の内周縁の内側に部分的に埋め込まれ、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面上に延びる光硬化性樹脂層の所定深さが、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対する比として定義される指数 n で表わして0.

(3)

5

3以上の深さまで延びており；

(3) 該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各貫通孔の開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し；

(4) 露光された樹脂像を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し；および

(5) エッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングする、ことを包含する方法。

7. 金属被覆絶縁板の両面への積層において、二段式ラミネーターにより加圧し積層することを特徴とする請求項6記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、光硬化性樹脂積層体に関する。更に詳細には、本発明は、小径スルーホールを持つプリント配線板の製造に適した新規な光硬化性樹脂積層体、及びそれを用いるプリント配線板の製造

面でカバーし、次いで該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各貫通孔の開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し、露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、そしてエッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングすることによりスルーホールを持つプリント配線板を製造する方法である。ここで貫通孔の孔を覆うように形成されたエッチングレジストパターンは、貫通孔の周囲に形成されたランドの表面に接着することにより保持され、エッチング液が貫通孔内へ入り込むことを防ぐことができる。

[発明が解決しようとする問題点]

近年、プリント配線板の高密度化に適した製造技術として表面実装法が広く行なわれるようになってきた。表面実装法によれば、基板に実装される素子は、基板表面の導体層に半田付けされ固定される。この場合、スルーホールは基板の両側の

6

方法に関する。

[従来の技術]

従来、プリント配線板のスルーホールは、基板の両側の配線パターンの導通をとる機能とともに、基板に実装する素子のピンを挿入し、半田付けにより素子を基板に固定する機能を有していた。したがってスルーホールの直径は数mm(2~6mm)程度であり、また基板表面のスルーホールの周囲に形成される導体層(以下ランドと称する)の幅は通常0.5mm前後であった。このようなスルーホールを持つプリント配線板を製造する方法として、光硬化性樹脂積層体を用いるテンティング法と呼ばれる方法が知られており、実際に広く行なわれていた(特公昭46-3746)。テンティング法は、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層よりなる光硬化性樹脂積層体を、両面及び貫通孔全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して、該金属被覆絶縁板の各貫通孔の両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の

配線パターンの導通をとる機能だけでよく、素子のピンを挿入する機能が不要になったため、従来よりも小さな直径のスルーホールを用いた高密度プリント配線板の製造が、設計上は可能となった。

上記の直径の小さなスルーホールは小径スルーホール(又はミニバイアスルーホール)と称されている。小径スルーホールは、直径が0.5mm以下であり、ランド幅は100μm以下、好ましくは50μm以下である。

小径スルーホールを持つプリント配線板を従来のテンティング法で製造しようとする、小径貫通孔内へのエッチング液のしみ込みによる不良が多発し、実質的に製造不可能である。これは、実際の製造ラインでは、光硬化性樹脂層の露光時に用いるマスクの熱的伸縮や、絶縁基板に貫通孔を形成する際のドリルのぶれによって貫通孔が曲がって形成されるための貫通孔の両端開口部の相互の位置ずれ等の種々の原因により、マスク上のランドと基板の貫通孔の相対的な位置ずれが起き、そのずれ幅が設計のランド幅より大きくなってしま

(4)

7

うために、貫通孔の周囲の一部にランドの無い部分が生じ、その部分ではレジストパターンが欠落してしまうからである。

そこで小径貫通孔内へのエッチング液のしみ込みを防ぐため、あらかじめ貫通孔内に穴埋めインクと称される樹脂を充填した後、光硬化性樹脂積層体を基板に積層する穴埋めインク法と呼ばれる方法が広く行なわれている。

しかしながら、穴埋めインク法は、従来のテンティング法に比べ、穴埋めインクを充填する工程と、エッチング後に穴埋めインクを除去する工程が加わるため、生産性が大幅に低下するという問題を有していた。

従って、小径スルーホールを持つプリント配線板を、エッチング工程中に小径貫通孔内へのエッチング液のしみ込みがなく、極めて高いスルーホール導通信頼性をもって、確実にかつ高い生産性で製造するのに適した新規な光硬化性樹脂積層体およびそれを用いる該プリント配線板の製造方法の開発が当業界の強い要望であった。

って、エッチング液のしみ込みを完全に妨げるレジスト層が小径貫通孔の周縁部から貫通孔内壁上に形成され、目的の小径スルーホール型プリント配線板が極めて高い生産性で製造できることを知見し、本発明に至った。本発明は、光硬化した光硬化性樹脂により貫通孔の開口部をカバーする過程を経るプリント配線板製造法である従来のテンティング法とは貫通孔内に光硬化性樹脂層を埋め込ませるという点で異なる改良された製造法である。

すなわち、本発明の一態様によれば、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を有し、該光硬化性樹脂層が、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、
(b) 30～150 μm の厚さ、および
(c) 波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有するところの光硬化性樹脂積層体が提供される。

さらに、本発明の他の態様によれば、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層

8

したがって、本発明の一つの目的は、小径スルーホールを持つプリント配線板の製造に適した新規な光硬化性樹脂積層体を提供することである。

本発明の他の一つの目的は、上記の新規な光硬化性樹脂積層体を用いる小径スルーホールを持つプリント配線板の製造方法を提供することである。

前記及びその他の本発明の諸目的、諸特徴及び諸利益は、次の詳細な記述及び特許請求の範囲より明らかになろう。

[問題を解決する手段及び作用]

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を行なった結果、驚くべきことに、特定の粘度、特定の厚み、及び特定の紫外線透過率を合せ持つ光硬化性樹脂層を有する新規な光硬化性樹脂積層体を用い、該光硬化性樹脂積層体を小径貫通孔を有する金属被覆基板の両面に加圧下に積層すると、光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂積層が小径貫通孔の内周縁の内側に埋め込まれ、基板両面から光硬化性樹脂層を露光すると、表面側からと裏側からとの両側からの活性光線の照射によ

を有し、該光硬化性樹脂層は、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、
(b) 30～150 μm の厚さ、および
(c) 波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有する、小径スルーホールを持つプリント配線板製造用の光硬化性樹脂積層体が提供される。

さらに、両面及び貫通孔全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層し、貫通孔内部に埋め込ませて用いられるものであり、その際該金属被覆絶縁板の各貫通孔の両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各貫通孔の開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し、露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、そしてエッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチン

(5)

9

グするように適合された光硬化性樹脂積層体が提供される。

本発明の光硬化性樹脂積層体を小径貫通孔を有する金属被覆基板の両面に加圧下に積層し、基板の表面側および裏側からの両側から露光後、エッチングにより得られるレジスト層は、断面写真や走査型電子顕微鏡写真等により調べた結果、次のことが見出された。すなわち、小径貫通孔の開口部を覆って形成された光硬化性樹脂層の光硬化した樹脂膜は、各貫通孔の開口部のところで該開口部の内周縁の内側に部分的に埋め込まれ該内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面に密着して所定深さまで延びており、パターンマスクのずれにより、実質的にランドが形成されなかった部分においても、貫通孔の開口部内周縁部から貫通孔内壁に密着し硬化した樹脂層がエッチング液の貫通孔内へのしみ込みを防ぎ、貫通孔内壁導体層のエッチング液による欠陥が生じなくなっている。このような貫通孔用レジストの形成は、従来のテンティング法における、基板表面のランドと光硬化性

10

樹脂層との密着に基づく貫通孔用レジストの形成とは全く異なるものであり、このことにより、導電性小径スルーホールの著しく確実な形成が可能になったのである。なお、本発明の光硬化性樹脂積層体を、従来のテンティング法によるスルーホール配線板の製造に用いると、従来の光硬化性樹脂積層体と同等又はそれ以上の収率で製造することが可能である。

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、90℃における粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^4$ ポイズであることが必要であり、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ ポイズである。粘度が高くなるに従い、光硬化性樹脂層の小径貫通孔内周縁から内壁上への埋め込み性が低下し、ラミネート条件を最適にしても、従来のテンティング法に対する優位性が小さくなり、上記の上限を越えると、実質的に有意な差が認められなくなる。一方、粘度が低くなるに従い、光硬化性樹脂層は小径貫通孔の中（内周縁から内壁上）へ埋め込まれやすくなる。しかしこの場合光硬化性樹脂積層体として、室温での保存時に光硬

化性樹脂層の所定の均一な厚みを充分安定して保持することが困難になる。そして上記の下限を下回ると、ロール状に巻かれた光硬化性樹脂積層体のロールの端面に、流れ出た樹脂のかたまりが生じ、実質的にラミネーターにより基板に安定して積層することが不可能となる。また、粘度が低すぎると、貫通孔の孔を覆う光硬化性樹脂層の厚みが不均一になり、一部に厚みの薄い部分が生じ、十分な膜強度を有しないため、被覆不全（coverage failure）等により、エッチング液のしみ込みを生じるようになる。

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の厚みは30～150 μm であることが必要であり、好ましくは35～100 μm である。厚みが30 μm より薄いと、貫通孔開口部の光硬化性樹脂層の被覆膜が現像時に膨潤したり破れを起こしやすくなり、また貫通孔内に周縁から貫通孔内壁上に入り込む光硬化性樹脂層の深さが充分でなく信頼性が低下する。一方、厚みが150 μm より厚いと、波長365nm紫外線の紫外線透過率（以下、屢々“365nm

紫外線透過率”と略記する）を40%以上に保ちかつ実用的な感度を出すことが難しく、解像性も悪くなるため好ましくない。

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の365nm紫外線透過率は40～95%であることが必要であり、好ましくは45～90%である。365nm紫外線透過率が40%より低いと、貫通孔内周縁から貫通孔内壁に埋め込まれた部分の光硬化性樹脂層の硬化が充分行なわれず、ランドが無い部分において被覆不全が生じやすくなる。これはおそらく、貫通孔の反対側から透過してくる紫外線の強度が充分でないため、特に貫通孔内に埋め込まれた部分の光硬化性樹脂層の硬化が不十分なためと考えられる。一方、365nm紫外線透過率が95%より高いと実用的な光硬化速度（即ち、紫外線感度）を得ることが不可能となり好ましくない。

本発明に用いる光硬化性樹脂組成物は、ビニル重合体もしくはビニル共重合体からなるバインダー（結合剤）、光重合性モノマー、光重合開始剤を必須成分とするが、必要により染料、発色剤、可塑

(6)

11

剤、ラジカル重合禁止剤等を含めることもできる。

ビニル重合体もしくはビニル共重合体からなるバインダーに用いるビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル等の(メタ)アクリル酸アルキル類、(メタ)アクリル酸ベンジル、スチレン、 α -メチルスチレン及びアクリロニトリル等がある。また弱アルカリ性水溶液で現像する場合には、上記ビニル化合物に加えてカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などの酸性基を持つビニル化合物を酸当量が100~600になる様に共重合させることが望ましい。酸性基としてはカルボキシル基が好ましく、カルボキシル基を有するビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸(半エステルを含む)、フマル酸、マレイン酸(半エステルを含む)、ケイ皮酸、イタコン酸等が挙げられる。

ビニル重合体もしくはビニル共重合体からなるバインダーの重量平均分子量は、2万~30万が好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリス

12

チレンの検量線を用いて測定した値である。また、光硬化性樹脂層に含有されるバインダーの量は5~90重量%の範囲であり、好ましくは30~70重量%である。90℃の粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの範囲である光硬化性樹脂層はバインダーの分子量と量、及び共重合組成を選択することにより得ることができる。

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、紫外線露光後、現像液で現像するが、現像液は、炭酸ナトリウムなどのアルカリの水溶液または1,1,1-トリクロロエタンなどの有機溶媒を用いて行なうことができる。しかし、本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、水には不溶性または非分散性であり、アルカリ水溶液には可溶または分散可能であって、アルカリ水溶液で現像できる光硬化性樹脂層であることが、環境汚染防止の点から好ましい。そのためには上記の酸性基を有するビニル化合物と酸性基を有しないビニル化合物とのビニル共重合体をバインダーとして用いることが好ましい。

光重合性モノマーについては、末端エチレン性不飽和基を1つ以上有する不飽和化合物が用いられる。その例として、1価又は2価以上の多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られるものがあり、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレンオキサイドの繰返しが2~14のもの)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレンオキサイドの繰返しが2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントetra(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールフェニルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタク

リロキシペンタエトキシフェニル)プロパンを挙げることができる。また、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどの多価イソシアネート化合物と、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアクリレート化合物とのウレタン化反応物などの例を挙げることができる。

そのほか、光重合性モノマーの他の例としては、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られるもの、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレートが挙げられる。さらに、多価カルボン酸、例えば、無水コハク酸と、水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物、例えば β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのエステル化合物を挙げることができる。

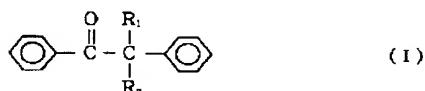
光硬化性樹脂層中に含有される光重合性モノマーの量は5~80重量%であることが好ましく、より好ましくは20~55重量%である。先に挙げたバイ

(7)

13

ンダーと光重合性モノマーの種類とその相対比を適宜選択して、90℃の粘度を10⁴ポイズ以上5×10⁵ポイズ以下に調整される。

光硬化性樹脂層に含まれる開始剤としては、特に制限は無いが、好ましい例としては下記一般式(I)及び(II)で示される化合物を挙げることができる。



(R₁、R₂はおのこの独立的に水素、水酸基、アルキル基、アルコキシ基又はフェノキシ基を示すが、R₁、R₂が同時に水酸基であることはない)

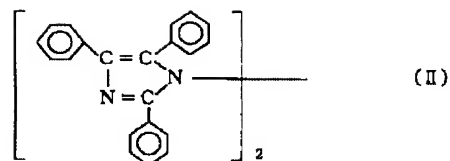
具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、ベンジルジフェニルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルなどを挙げることができる。

率を40～95%に保つように少量添加する必要がある。光硬化性樹脂層に含有される開始剤の量は、一般的に0.1～10重量%が好ましいが、ミヒラーズケトンやチオキサントンのような紫外線の吸収の強い開始剤の添加量は0.01～1重量%が好ましい。

光硬化性樹脂層の熱安定性、保存安定性を向上させるためラジカル重合禁止剤を含有させるのが好ましい。例えば、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第1銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等がある。光硬化性樹脂組成物中にラジカル重合禁止剤を添加する場合の添加量は0.001～0.05重量%が好ましい。

本発明に用いる光硬化性樹脂層には、染料、顔料等の着色物質を含有させても良い。例えばフクシン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジェンタ、クリスタルバイオレット、メチ

14



(但しフェニル基が置換されていても良い)

具体例としては2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾリル二量体、2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体等がある。なお、上記二量体は1,2'-結合の二量体である。

(I)と(II)はそれぞれ単独で用いても良いが併用することがより好ましい。

また、これらの開始剤に加えて、光重合開始能の高いベンゾフェノン、ミヒラーズケトン類、ジエチルチオキサントンのチオキサントン類等の開始剤を用いることもできるが、これらの開始剤は紫外線の吸収が大きいので、365nm紫外線透過

ルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等がある。

また、光硬化部分を未硬化部分と区別するために、光照射により発色する発光系染料などの発色剤を含有させても良い。発色系染料としてはロイコ染料とハロゲン化合物の組合せが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、4臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン等がある。

また、前記光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有していても良い。

(8)

15

上記の着色剤、発色剤、可塑剤は、当業界でよく知られているように、本発明に用いられる光硬化性樹脂層の目的の特性を損わない程度の少量を加える。

光硬化性の支持体としては活性光である紫外線を透過する透明なものが望ましい。紫外線を透過しない支持体も用いることができるが、その際には露光前に支持体を除去する必要がある。

活性光を透過する支持体としてはポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチルフィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルムなどが挙げられる。

本発明の光硬化性樹脂積層体の支持体の一方の面に積層した感光性樹脂層の該支持体の反対側の

従って、本発明の更に他の態様によれば、

小径スルーホールを持つプリント配線板の製造方法であって、

- (1) 貫通孔全内壁及び両面に金属導体層を有する金属被覆絶縁板を提供し；
- (2) 上記金属被覆絶縁板の両面に、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を有する光硬化性樹脂積層体を積層して、該金属被覆絶縁板の各貫通孔の両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、

該光硬化性樹脂層は、

- (a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、
- (b) 30～150 μm の厚さ、および
- (c) 波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有しており、

該光硬化性樹脂積層体の金属被覆絶縁板の両面への積層は加圧下で行ない、それにより光硬化性樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分が各貫通孔の開口部の内周縁の内側に部分的に埋め込ま

16

他表面には、必要に応じて保護フィルムを積層することができる。この保護フィルムは光硬化性樹脂積層体を金属被覆絶縁板に積層する際には剥離しなければならないので、光硬化性樹脂層との密着力について、支持体よりも保護層の方が充分小さく容易に剥離できることである。例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムがある。又、特開昭59-202457号公報に示された剥離性の優れたフィルムを有利に用いることができる。

本発明の光硬化性樹脂積層体を、従来のテンディング法で使用されている装置を用い、小径貫通孔を有し且つ両面及び小径貫通孔全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して、該金属被覆絶縁板の各貫通孔の両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで露光、現像、エッチングの工程にかけることによって、小径貫通孔内周縁および内壁上の導体層の損傷のないプリント配線板を効率よく製造することができる。

れ、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面上に延びる光硬化性樹脂層の所定深さが、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対する比として定義される指数 n で表わして0.3以上の深さまで延びており；

(3) 該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各貫通孔の開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し；

(4) 露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し；及び

(5) エッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングする、

ことを包含する方法が提供される。

本発明の方法において、工程(1)の金属被覆絶縁板の準備と、工程(3)の露光、工程(4)の現像及び工程(5)のエッチングの諸操作は、当業界によく知られた公知の方法で達成することができ、例えば、米国特許第4,360,582号明細書を参照す

(9)

17

ることができる。

工程(2)において上記の本発明の光硬化性樹脂積層体を、金属被覆絶縁板の両面へ加圧下に積層し、それにより光硬化性樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分が各貫通孔の開口部の内周縁の内側に部分的に埋め込まれ、該内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面上を所定深さまで延びる。その後、両面から(同時でも別々に行なってもよい)所定のパターンマスクを通して紫外線露光すると、光硬化性樹脂層の貫通孔内周縁から内壁上に延びる部分に貫通孔の両方の側から紫外線が照射されて、貫通孔内周縁及び内壁上に光硬化性樹脂層が密着し、貫通孔開口部の被覆不全が効果的に防止される。

その際、貫通孔内の樹脂層深さが指数 n で表わして0.3以上が好ましく、0.5以上が更に好ましく、1.1以上が最も好ましい。

n が大きいくほど、大きなずれ幅に対しても欠陥が生じ難くて好ましいが、2以上ではそれ以上の効果の増加は認められず、又エッチング後の硬化樹脂

めて信頼性良くスルーホールが形成される。貫通孔の内径が0.5mm以下である時に、特に効果が大きい。

光硬化性樹脂層(4)を第1図のごとく貫通孔の内周縁から内壁上に埋め込ませるためには、ラミネートする時に、ホットロールラミネーターを使用し、光硬化性樹脂層の粘度、基板の厚み等の条件に合わせてラミネーターのロール温度、圧力、ラミネート速度等を適切に設定する必要がある。一般的に、より深く光硬化性樹脂層を埋め込ませるためには、ロール温度及び圧力を上げ、ラミネート速度を遅くすると効果がある。

前述の通り、一般的に光硬化性樹脂層の貫通孔の内壁部への埋め込み深さが深いほど、より大きなずれ幅に耐えることができ、浅すぎると許容できるずれ幅が小さくなり、従来のテンティング法との差が無くなる。しかし、深くなりすぎるとレジストの剥離時間が長くなり、生産性が低下する。

従って、生産ラインで生じる、マスクのランドと基板の貫通孔とのずれ幅に合わせ、適切な光硬

18

層の剥離時間が長くなって生産性が低下する。該深さが n で表わして0.3より小さすぎると従来のテンティング法との有意な差が無くなる。

第1図は、貫通孔の内周縁部から内壁上に光硬化性樹脂層が入った状態を示す概略拡大断面図である。第1図において、(1)は絶縁板を示し、(2)は絶縁板の両面に形成された厚さ t の導体層を示し、(3)は貫通孔を示し、(4)は絶縁板の両面に積層された光硬化性樹脂層を示す。 d は、貫通孔内周縁から、内壁上に延びる光硬化性樹脂層の深さを示す。即ち、指数 n は次式で表わされる。

$$n = \frac{d(\mu m)}{t(\mu m)}$$

貫通孔内の樹脂層の深さが指数 n で表わして1.1以上の場合には、工程(5)におけるエッチング時間を、上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層を除去するための最小必要時間よりも長く、該最小必要時間の n 倍(n は上に定義した通り)よりも短い時間とすると極

化性樹脂の埋め込み深さになるよう、ラミネート条件を設定する必要がある。

使用されるホットロールラミネーターは、一般的に、上下1対の加熱ロールが、上段加熱ロールの両端に1個ずつ設けたエアシリンダーにより加圧されるようになっており、加熱ロールを所定の速度で回転させることにより、基板の両面に光硬化性樹脂積層体を積層することができる。ラミネートの圧力はエアシリンダーのエア圧力により調整される。なお、ホットロールラミネーターとしては、従来知られている真空ラミネーターも含まれる。

例えば、ホットラミネーターを用い、投入する金属被覆絶縁基板巾1cm当たり3kg以上の力で圧着し、かつロールの温度が70℃以上200℃以下とすることにより目的のラミネートを達成することができる。また、圧着は、二回以上行なうことが好ましく、二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用しても良いし何回か繰り返してロールに通し圧着しても良い。特に二段式ラミネーターの使用が好ましい。二段式ラミネーターは公知で

(10)

19

あり（特公昭63-7477）、広く工業的に使用されている。圧着による力（F）は次の式により計算できる。

$$F = \frac{\pi r^2 \times P}{2 \ell}$$

r：エアシリンダーの内径（cm）

P：エアシリンダーにかけたエア圧力（kg/cm²—ゲージ）

ℓ：投入基板巾（cm）

F：圧着による力（kg/cm）

ラミネートの速度は小さい方が埋め込みは容易であるが、あまり小さいと、生産性に問題があるため、他の条件を考慮しつつ決める必要がある。好ましくは0.5m～2m/分である。

ラミネート温度は高い方が埋め込みは容易であるが、あまり高いとドライフィルムの性能を保つことが困難になるし、蒸気の発生などがあるため好ましくない。好ましくは70℃以上200℃以下である。

ムの水溶液をスプレーして行なう。有機溶剤現像型の場合は、現像液よりも溶解力の大きい有機溶剤、一般的に、ジクロルメタンを用いて行なうことができる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲は、実施例に限定されるものではない。

以下の実施例中の「部」は全て「重量部」である。

実施例中の諸特性は、次の方法により測定した。

①粘度の測定方法

フローテスター（島津製作所製CFT-500）を用い、等速昇温試験により下記式により粘度を求めた。

$$VI = \frac{\pi R^3 P}{8 L Q} \text{ (Poise)}$$

ここで P：試験圧力（dynes/cm²）

R：ダイ半径（mm）

20

ラミネーターとしては通常用いられるものより高圧、高温になるため、ロール径、長さ、材質などを適宜選択する必要がある。

露光は、配線として残したい部分及び導電性貫通孔の開口部の被覆として残したい部分が透明な高透過性マスクを通し、超高圧水銀燈などの紫外線を用いて行なわれる。

現像は、アルカリ現像型ドライフィルムでは通常1%程度の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーし、有機溶剤現像型では1,1,1-トリクロルエタンを用いて行なうことができる。現像後すぐにエッチングしてもよいが、さらにそのあと紫外線を照射してもよい。

エッチングは酸性エッチング、アルカリエッチングなど、使用するドライフィルムに適した方法で行なうことができる。

エッチング後の光硬化樹脂画像レジストの剥離は、光硬化性樹脂層がアルカリ現像型の場合は、現像液よりも濃度の高いアルカリ水溶液、例えば、通常3%前後の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウ

L：ダイ長（mm）

Q：流れ値（ml/sec）

②365nm紫外線透過率の測定

UV分光計（島津製作所製UV-240）で、測定側にポリエチレンテレフタレート、感光層の積層体を置き、リファレンス側にポリエチレンテレフタレートフィルムを置き、T%モードにより700μm～300μmまでを連続測定し、365nmの値をチャートより読み取った。

③コールドフロー特性の評価の方法

光硬化性樹脂積層体を2.5cm角に切り、保護フィルム（ポリエチレンフィルム）を剥がし、ポリエチレンテレフタレートフィルム10cm角の中央にはさみ、40℃に加熱した油圧プレスにより100kgの力を5分間加え、レジストの4方向でのほみ出し幅を測定し、その平均値を求めた。

0.5mm未満……………○

0.5mm以上0.8mm未満……………△

0.8mm以上……………×

経験的に、この評価により、ロール状にして20℃

(11)

21

の雰囲気中で保存した場合に、ロールの端面に流れ出た樹脂のかたまりが生じ、実質的にラミネーターにより基板に安定して積層することができなくなるまでの期間は

○：4ヶ月以上

△：1週間以上4ヶ月未満

×：1週間未満

であることが解っている。

④感光層の貫通孔の開口部内周縁から内面上への埋め込み深さ（以下、屢々“埋め込み深さ”と略記する）：

現像後の基板をエポキシ樹脂により包埋硬化し、ダイヤモンドカッターにより切断し、貫通孔部が現われるまで研磨し、光学顕微鏡により第1図のdの長さを測定した。

⑤スルーホールの開口部被覆保持率

エッチング後、光学顕微鏡により開口部被覆を観察し、破れの有無を確認した。

$$\text{開口部被覆保持率} = \frac{\text{被覆不全のないホール数}}{\text{観察ホール数}} \times 100$$

上記組成より成る溶液を厚さ25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムにパーコーターを用いて均一に塗布し、90 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥機中で5分間乾燥して、光硬化性樹脂層を形成した。光硬化性樹脂層（以下、屢々“感光性層”と略記する）の厚さは50 μm であった。この感光性層の90 $^{\circ}\text{C}$ における粘度は 1.5×10^5 ポイズであり、365nmの紫外線透過率は68%であった。

感光性層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に35 μm のポリエチレンフィルムを張り合わせて光硬化性樹脂積層体を得た。

この光硬化性樹脂積層体のポリエチレンを剥がしながら、感光性層を銅張り積層板にホットロールラミネーター（旭化成工業株式会社製「AL-70型」）により120 $^{\circ}\text{C}$ でラミネートした。内径が4cmのエアシリンダーを用い加圧し、エアシリンダーにかけたエア圧力は5kg/cm²ゲージとし、ラミネート速度は1.0m/minとした。また、用いた銅張り積層板は厚さ1.6mm又は0.8mmであり

22

実施例1

次の組成を有する溶液を調製した。

メタクリル酸メチル／メタクリル酸／アクリル酸n-ブチル（重量比が65／27／8）の組成を有し重量平均分子量が8.0万の共重合体の35%メチルエチルケトン溶液（B-1） 140部

ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレート（日本油脂株式会社PP-1000）とのウレタン化反応物（M-1） 30部

ノナプロピレングリコールジアクリレート（M-2） 10部

ベンジルジメチルケタール（I-1） 5部

2-（o-クロロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体（I-2） 0.5部

マラカイトグリーン（D-1） 0.1部

ロイコクリスタルバイオレット（D-2） 0.4部

トリプロモメチルフェニルスルホン（D-3） 0.4部

メチルエチルケトン（MEK） 8部

ガラス繊維エポキシ基材の両面に18 μm 銅箔を張り合せ、巾30cm長さ20cmの基板中に直径0.4mmの貫通孔の孔を1000個作り、貫通孔メッキにより、さらに32 μm の銅を折出させて両面の導通を図ったものとした。

感光性層に、直径0.45mmの円状の透過部を貫通孔の位置に合わせて1000個作ったネガフィルムを通じて、超高圧水銀ランプ（オーク製作所201KB）により100mJ/cm²で露光した。この時一方の面は、マクスをずれ巾が100 μm 又は20 μm となるようにずらして露光し、もう一方の面はずれないようにして露光した。マスクをずらした場合は、上記したネガフィルムの円状透過部と貫通孔開口部（断面円形）との各円周間のずれ巾を、マスクの非透過部と該貫通孔開口部が重なる側において、円状透過部及び貫通孔開口部の各々の中心を通る直線上において測定し、マスクずれとした。次いでポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を約70秒スプレーし未露光部分を溶解除去したところ、良好な硬化

(12)

23

樹脂画像を得た。感度はコダック21段ステップタブレットを用いて7段目まで硬化樹脂膜が残っていた。この基板を塩化第二銅エッチング液によりエッチングした。この時の最小必要エッチング時間は100秒で、エッチング時間は120秒とした。50℃の3%水酸化ナトリウム水溶液120秒スプレーしてレジストとして用いた硬化樹脂膜を剥離した後テスターによりスルーホール内部の導通を見たところ、1.6mm厚の基板で100 μ mずれた部分の断線は10ヶ所(1.0%)であり、20 μ mずれた部分の断線は0ヶ所(0.0%)であった。又、スルーホール開口部被覆(以下、屢々、“開口部被覆”と略記する)の保持率(板厚1.6mmマスクずれ20 μ m)は100%であり開口部被覆不全は無かった。実施例2～5及び比較例1～8

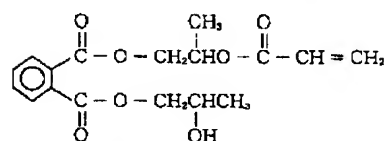
実施例1と同様にして、第1表に示す組成により実施した結果を同じく第1表に示す。

尚、第1表に示す組成の略号は、実施例1と以下に示すものである。

M-3: 無水フタル酸と2-ヒドロキシプロピル

24

アクリレートとの半エステル化物とプロピレンオキシドとの反応物



日本触媒化学(OE-A200)。

B-2: メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸n-ブチル/スチレン(重量比が40/25/10/25)の組成を有し重量平均分子量が7.0万であるポリマーの35%メチルエチルケトン溶液。

B-3: B-1と共重合組成が同じで、重量平均分子量が12.5万であるポリマーの30%メチルエチルケトン溶液。

B-4: B-1と共重合組成が同じで、重量平均分子量が2.5万であるポリマーの40%メチルエチルケトン溶液。

I-3: ベンゾフェノン。

I-4: ミヒラーズケトン。

第1表(続く)

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組 成 () 内は重量部				B-1 (140)	B-2 (155)	B-1 (140)	B-2 (155)	B-1 (148)
				M-1 (30)	M-1 (30)	M-1 (30)	M-1 (30)	M-1 (24)
				M-2 (10)	M-2 (10)	M-2 (10)	M-2 (10)	M-2 (10)
				I-1 (5)	I-1 (5)	I-1 (3)	I-1 (5)	M-3 (8)
				I-2 (0.5)	I-2 (0.5)	I-2 (0.5)	I-2 (0.5)	I-1 (4)
				D-1 (0.1)	D-1 (0.1)	D-1 (0.1)	D-1 (0.1)	I-2 (0.5)
				D-2 (0.4)	D-2 (0.4)	D-2 (0.4)	D-2 (0.4)	D-1 (0.1)
				D-3 (0.4)	D-3 (0.4)	D-3 (0.4)	D-3 (0.4)	D-2 (0.4)
				MEK (8)	MEK (8)	MEK (8)	MEK (8)	D-3 (0.4)
				MEK (8)				MEK (8)
粘 度 (ポイズ) 90℃				1.5×10^5	7.0×10^4	1.0×10^5	8.5×10^4	1.5×10^5
膜 厚 (μm)				50	50	80	80	50
UV透過率 (365nm)				68	60	48	45	70
感度 (100 m ² /cm ² コダック 21 段 ステップタブレット)				7	7	7	8	7
埋め込み深さ (d) (μm)				35	40	45	45	40
スルーホール 断線率 (%)	板厚 1.6mm	マスク ずれ	100 μm	1.0	0.4	1.0	1.2	0.7
	20 μm		0	0	0	0.2	0	
	板厚 0.8mm		20 μm	0	—	—	—	—
開口部被覆保持率 (%) (板厚 1.6mm マスクずれ 20 μm)				100	100	100	100	100
コールドフロー特性				○	△	○	△	○

(13)

25

第 1 表 (続き)

26

				比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組 成 () 内は重量部				B-3 (167) M-1 (30) M-2 (10) I-1 (5) I-2 (0.5) D-1 (0.1) D-2 (0.4) D-3 (0.4) MEK (8)	B-3 (190) M-1 (25) M-2 (5) I-1 (5) I-2 (0.5) D-1 (0.1) D-2 (0.4) D-3 (0.4) MEK (8)	B-1 (140) M-1 (30) M-2 (10) I-3 (4) I-4 (0.1) D-1 (0.1) D-2 (0.4) D-3 (0.4) MEK (8)	B-1 (140) M-1 (30) M-2 (10) I-1 (0.5) D-1 (0.1) D-2 (0.4) D-3 (0.4) MEK (8)
粘 度 (ポイズ) 90℃				6 × 10 ⁵	5 × 10 ⁶	1.5 × 10 ⁵	1.7 × 10 ⁵
膜 厚 (μm)				50	50	50	40
UV 透過率 (365nm)				70	70	6	96
感度 (100 m ² /cm ² コダック 21 段 ステップタブレット)				7	7	7	0
埋め込み深さ (d) (μm)				10	5	37	30
スルーホール 断線率 (%)	板厚 1.6mm	マスク ずれ	100 μm	8	15	26	100
			20 μm	3	5	4	90
	板厚 0.8mm		20 μm	2	—	—	—
開口部被覆保持率 (%) (板厚 1.6mm マスクずれ 20 μm)				10	0	0	0
コールドフロー特性				○	○	○	○

第 1 表 (続き)

				比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
組 成 () 内は重量部				B-1 (140) M-1 (30) M-2 (10) I-1 (7) I-2 (3.5) D-1 (0.1) D-2 (0.4) D-3 (0.4) MEK (8)	B-1 (140) M-1 (30) M-2 (10) I-1 (5) I-2 (0.5) D-1 (0.1) D-2 (0.4) D-3 (0.4) MEK (8)	B-1 (140) M-1 (30) M-2 (10) I-1 (2) I-2 (0.5) D-1 (0.1) D-2 (0.4) D-3 (0.4) MEK (8)	B-4 (143) M-1 (25) M-2 (8) I-1 (5) I-2 (0.5) D-1 (0.1) D-2 (0.4) D-3 (0.4)
粘 度 (ポイズ) 90℃				1.3×10^5	1.5×10^5	1.7×10^5	5×10^3
膜 厚 (μm)				50	25	170	50
UV 透過率 (365nm)				35	80	50	70
感度 (100 m ² /c m ² コダック 21 段 ステップタブレット)				10	7	2	5
埋め込み深さ (d) (μm)				35	15	45	10
スルーホール 断線率 (%)	板厚 1.6mm	マスク ずれ	100 μm	13	52	9	5
			20 μm	2	5	0.4	1
	板厚 0.8mm		20 μm	—	—	—	12
開口部被覆保持率 (%) (板厚 1.6mm マスクずれ 20 μm)				50	40	50	70
コールドフロー特性				○	○	○	×

(14)

27

比較例 9

次の組成を有する溶液を調製した。

スチレン／マレイン酸モノブチルエステル共重合体（重量平均分子量 20,000, 酸価 180）

35.5 部

スチレン／アクリル酸（重量比 75／25）

共重合体（重量平均分子量 7000）

25.5 部

トリメチロールプロパントリアクリレート

28.0 部

テトラエチレングリコールジアクリレート

3.0 部

ベンゾインメチルエーテル

7.5 部

I-2

2.0 部

ベンゾトリアゾール

0.4 部

D-2

0.4 部

D-1

0.1 部

MEK

100 部

上記組成より成る溶液を用い、実施例 1 と同様の方法により感光性層を得た。この感光性層の厚さ

I-1 5 部

I-2 0.5 部

D-1 0.1 部

D-2 0.4 部

D-3 0.5 部

p-トルエンスルホンアミド 6 部

メチルエチルケトン 140 部

上記組成より成る溶液を用い、実施例 1 と同様に感光性層を得た。感光性層の厚さは 50 μm であり、90℃における粘度は 1.3×10^5 ポイズであり、365nm の紫外線透過率は 67% であった。

実施例 1 と同様にして光硬化性樹脂積層体を作成し、未露光部の溶解に 1,1,1-トリクロロエタンを用いて 100 秒スプレーした他は実施例 1 と同様の方法により評価したところ（基板厚さは、1.6mm）、感度はコダック 21 段ステップタブレットを用いて 7 段であり、スルーホール内部の断線率は（マスクずれ 100 μm ）0.8% であった。

比較例 10

次の組成を有する溶液を調製した。

28

は 50 μm であり、90℃における粘度は 1×10^5 ポイズであり、365nm の紫外線透過率は 60% であった。実施例 1 と同様にして光硬化性樹脂積層体を作成し、実施例 1 と同様の方法により評価したところ（基板厚さは、1.6mm）、感度はコダック 21 段ステップタブレットを用いて 7 段であり、スルーホール内部の断線率は（マスクずれ 100 μm ）8% であった。

実施例 6

次の組成を有する溶液を調製した。

メタクリル酸メチル／アクリル酸メチル（重量比で 98／2）の組成を有し重量平均分子量が 20 万の共重合体 50 部

ヘキサメチレンジイソシアネートとアクリル酸-2-ヒドロキシプロピルとのウレタン化反応物 13 部

トリメチロールプロパントリアクリレート 13 部

テトラエチレングリコールジアクリレート 13 部

ポリメタクリル酸メチル（重量平均分子量 10 万）65 部

M-3 20 部

ベンゾインメチルエーテル 5 部

D-2 0.2 部

D-3 0.5 部

トリエチレングリコールジアセテート 8 部

p-メトキシフェノール 0.5 部

MEK 100 部

上記組成より成る溶液を用い、実施例 1 と同様の方法により感光性層を得た。感光性層の厚さは 50 μm であり、90℃における粘度は 1×10^5 ポイズであり、365nm の紫外線透過率は 60% であった。実施例 1 と同様にして光硬化性樹脂積層体を作成し、実施例 6 と同様の方法により評価したところ、感度はコダック 21 段ステップタブレットを用いて 6 段であり、スルーホール内部の断線率は（マスクずれ 100 μm ）37% であった。

実施例 7～9、比較例 11～13

次の A 及び B の溶液を調合した。

(15)

29

A：実施例1と同じ組成

B：比較例2のD-1の代りにダイヤモンドグリーンの0.06部を用いた組成

A及びBの各組成物を用いて、実施例1と同様の方法により光硬化性樹脂積層体を得た。感光層の膜厚は50 μ mである。

性能評価の試験については、実施例1と同一の方法により行なったが、二段式ラミネーターとしてはAL-700（旭化成工業製）を用いた。ラミネート速度は0.5m/minとした。圧力を種々変化させることにより基板巾1cm当たりの圧着力を変化させた。試験の結果を第2表に示す。

(以下余白)

30

[発明の効果]

本発明の新規な光硬化性樹脂積層体は、それを加圧下に小径貫通孔を有する金属被覆絶縁板の両面に積層し、紫外線露光及び現像液による現像を行なうと、小径貫通孔の両開口部の内周縁部より内壁上に密着した硬化樹脂層が貫通孔内部に形成されて被覆不全の無い貫通孔の開口部被覆が得られ、その後のエッチング工程においてエッチング液が貫通孔内にしみ込む危険がなくなり、信頼性の極めて高いスルーホールによる両面間の導通が得られ、近年益々その需要が増加しつつある小径スルーホールを持つプリント配線板の製造に有利に利用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、貫通孔の内周縁部から内壁上に樹脂層が形成された状態を示す概略拡大断面図である。

- (1) 絶縁板
- (2) 絶縁板の両面に形成された導体層
- (3) 貫通孔
- (4) 絶縁板の両面に積層された光硬化性樹脂層

第 2 表

	組成	ラミネート方式 温度 (前段/後段)	基板巾1cm 当りの圧着力 (kg)	埋め込み 深さ(d) (μ m)	開口部被覆 保持率 (%) ¹⁾	n	エッチング時間 最小エッチング時間 ²⁾
実施例7	A	一段式 120	6.0	60	56	1.2	1.1
実施例8	A	二段式 120/140	4.5	80	95	1.6	1.2
実施例9	A	二段式 120/140	5.5	92	100	1.8	1.2
比較例11	B	二段式 120/140	5.5	86	0	1.7	1.2
比較例12	A	一段式 120	2.0	10	0	0.2	1.2
比較例13	A	二段式 120/140	2.0	22	5	0.4	1.2

1) マスクずれ 100 μ m

2) 最小必要エッチング時間 100秒